

PCT/JP 2004/014140

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

21. 9. 2004

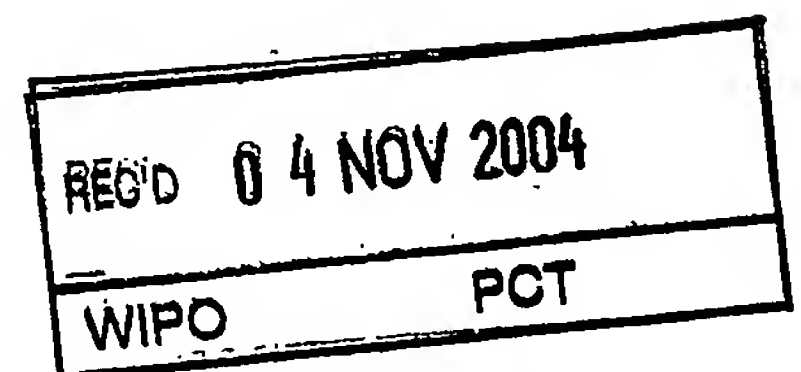
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月9日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-351295  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-351295]

出願人 株式会社力ネカ  
Applicant(s):

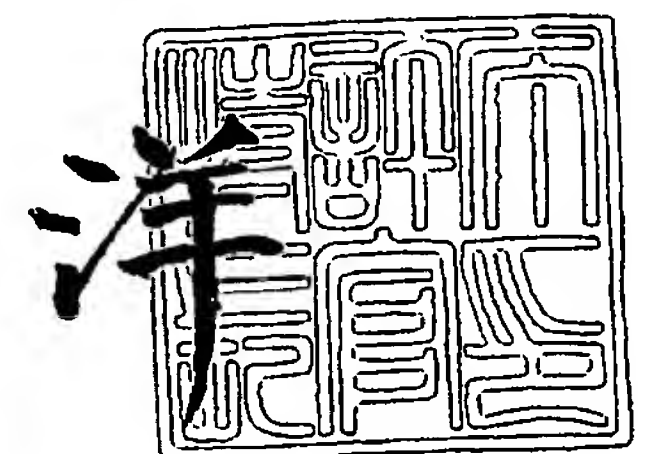


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3095523

【書類名】 特許願  
【整理番号】 B030353  
【提出日】 平成15年10月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01G 9/038  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 2 - B 5 0 6  
    【氏名】 村上 睦明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府高槻市上土室 1 - 1 0 - 6 - 4 1 2  
    【氏名】 古谷 浩行  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 2 - 2 3 浩然寮 D - 3 0 5  
    【氏名】 立花 正満  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000941  
    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社  
    【代表者】 武田 正利  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005027  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

少なくとも導電性高分子とイオン性液体とを含む電気化学素子であって、前記導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応が前記イオン性液体溶液中で行なわれることを特徴とする電気化学素子。

**【請求項 2】**

前記イオン性液体が、非ハロゲン系イオン性液体であることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学素子。

**【請求項 3】**

前記イオン性液体に、前記導電性高分子のドーパントとなり得る溶質が溶解されてなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電気化学素子。

**【請求項 4】**

少なくともイオン性液体と導電性高分子とを含み、導電性高分子のドーピング、脱ドーピングを利用した電気化学素子に用いられる電解質と電極との複合体であって、前記イオン性液体のアニオン、及び前記導電性高分子のドーパント、の少なくとも一部が同一成分であることを特徴とする複合体。

**【請求項 5】**

前記同一成分が、ハロゲン原子を含まない成分であることを特徴とする請求項 4 に記載の複合体。

**【請求項 6】**

前記同一成分が、スルホン酸アニオン ( $-SO_3^-$ ) を含むことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の複合体。

**【請求項 7】**

前記同一成分が、カルボキシラト ( $-COO^-$ ) を含むことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の複合体。

**【請求項 8】**

前記導電性高分子が、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアントラキノン、及びこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種類であることを特徴とする請求項 4～7 のいずれかに記載の複合体。

**【請求項 9】**

前記導電性高分子と炭素材料とが、さらに複合化されてなることを特徴とする請求項 4～8 のいずれかに記載の複合体。

**【請求項 10】**

前記導電性高分子が、前記炭素材料の表面に担持されてなることを特徴とする請求項 9 に記載の複合体。

**【請求項 11】**

請求項 4～10 のいずれかに記載の複合体を含むことを特徴とする電気化学素子。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気化学素子および電解質電極複合体

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応を用いた電気化学素子、及び必須成分としてイオン性液体及び導電性高分子を含む電解質と電極との複合体に関し、さらに詳しくは導電性高分子のレドックス反応を利用する電気化学蓄電素子における電解質と電極との複合体に関する。

【背景技術】

【0002】

電気化学素子は電気化学反応を利用した素子であり、電池、コンデンサ、燃料電池などのエネルギー蓄積に用いられる素子を含む。このような素子において古くから導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応を利用することが考えられてきた。しかしながら導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応は繰り返し安定性に欠け、反応を繰り返しているうちにドーピングが起きなくなるという問題があり、このような原理に基づく電気化学素子は実用化されていないのが実情である。

【0003】

電気二重層キャパシタは、電圧を加えた時に電極と電解質との界面に生じる電気二重層容量を利用した蓄電用電気化学素子である。この電気二重層容量による蓄電のメカニズムは、電気化学反応を伴う二次電池に比較してより早い充放電が可能で、繰り返し寿命特性にも優れているという特徴を有している。しかしながら、電気二重層キャパシタは二次電池に比べてそのエネルギー密度ははるかに小さいという欠点がある。電気二重層容量は電極の表面積に比例することから、表面積の大きなアルカリ賦活した活性炭が一般に電極として用いられている。しかしながら、この様に表面積が大きな活性炭電極を用いても、電気二重層キャパシタのエネルギー密度は  $5 \text{ Wh/kg}$  程度に留まっており、その容量密度は二次電池に比較して  $1/10$  以下である。

【0004】

その様な現状に鑑み、二重層キャパシタの容量密度を飛躍的に向上させるために、導電性高分子による擬似容量を用いた蓄電器が提案されている。擬似容量は、電気二重層容量とは異なり、電極界面での電子移動過程（ファラデー過程）を伴って蓄えられる。また、擬似容量が発現する過程でも、界面で電気二重層が形成されるため、電気二重層容量と擬似容量とが並行して発現し、結果として大容量化につながる。このような擬似容量は導電性高分子を用いる場合には導電性高分子のレドックス反応、すなわちドーピング、脱ドーピング反応によって発現する。このレドックス反応によって発現する擬似容量は、理論的には電気二重層容量の  $10^6$  倍と見積もられ、従って、擬似容量を利用したキャパシタは、電気二重層容量のみを利用する従来の二重層キャパシタに比べて、飛躍的に高容量なキャパシタとなる。なお、この分野の全般的な技術については直井、永松による総合的な報告がある。（非特許文献1）

以上述べた様に、擬似容量を用いた二重層キャパシタは画期的な特性を発現できる素子ではあるが、二つの大きな技術的な問題のために実用化には至っていない。第一は、導電性高分子が脱ドーピング状態では絶縁体であるために電極として動作しないという問題である。第二は、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性が悪いという問題である。

【0005】

第一の問題の解決策として、導電性高分子の容量、内部抵抗を改善するために、導電性高分子と金属粉末とを組み合わせる方法（特許文献1）、導電性高分子を電解重合する時に使用した重合電極を、その表面に生成した導電性高分子膜と共にそのまま分極性電極とする方法（特許文献2）、粉末状または繊維状のカーボンを重合液中に懸濁させ、電解重合時にそのカーボンを取り込んだ導電性高分子膜を分極電極とする方法（特許文献3）、臨界ミセル濃度以上の界面活性剤を含む電解質溶液中での電解重合で得られ、その



界面活性剤をドーパントとする導電性高分子膜を電極とする方法（特許文献4）、高比表面積の炭素材料の表面を導電性高分子によつて被覆した構造の炭素／導電性高分子複合体からなる蓄電素子用電極とする方法（特許文献5）、等が提案されている。

**【0006】**

一方、第二の問題である導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性が悪い点については、具体的な解決策は提案されていない。ここで繰り返し安定性が悪いとは、電解液中で繰り返し導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応を行っていると、しだいにドーピング反応が起きなくなり、ドーピングされなくなることを言う。

**【0007】**

以上の様な電気化学素子に関連した技術とは別に、近年常温で液体状である熔融塩が開発され注目されている。これらはイオン性液体と呼称され、イミダゾリウムやピリジニウム等の四級塩カチオンと適当なアニオン（ $\text{Br}^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ など）との組合せで構成され、ハロゲンを含む事が多い。イオン性液体は、不揮発性、不燃性、化学的安定性、高イオン伝導性などの特徴を持ち、各種合成や触媒反応などの化学反応に用いられる再利用可能なグリーン溶剤として注目されている。また、一方で $\text{Li}$ イオン電池の電解質としての検討や電気二重層キャパシタの電解質としての検討もなされている。電気二重層キャパシタへの応用は、イオン性液体の電位窓が比較的大きい事を利用したもので、またイオン性液体を電解液として用いる事により、電気二重層容量を大きくすることができる（特許文献6～10）。なお、イオン性液体の合成方法については（非特許文献2）に総合的な記述がある。

【特許文献1】特開平11-283886号公報

【特許文献2】特開平06-104141号公報

【特許文献3】特開平07-201676号公報

【特許文献4】特開平07-201675号公報

【特許文献5】特開2003-109875号公報

【特許文献6】特開平05-013278号公報

【特許文献7】特開平05-101983号公報

【特許文献8】特開2000-003620号公報

【特許文献9】特開平10-083821号公報

【特許文献10】特開平11-100347号公報

【特許文献11】特開2002-003478号公報

【特許文献12】WO00/57440パンフレット

【特許文献13】特開2002-151361号公報

【特許文献14】特開平10-168028号公報

【非特許文献1】直井、末松著、DENKI KAGAKU、66巻、No. 9、896（1998年）

【非特許文献2】大野弘幸監修、イオン性液体」シーエムシー出版（2003年）

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

本発明が解決しようとする課題は、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性の改良された電気化学素子を提供する事であり、さらにはこの様な特性を実現する導電性高分子を含む電解質と電極との複合体を提供する事である。この様な導電性高分子複合体は擬似容量を用いた二重層キャパシタの電極材料として適用が可能であるばかりでなく、その他の導電性高分子のレドックス反応を利用した電気化学素子に広く適用できる。

**【課題を解決するための手段】****【0009】**

すなわち本発明の電気化学素子は、少なくとも導電性高分子とイオン性液体とを含む電気化学素子であって、前記導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応が前記イオン性液体溶液中で行なわれることを特徴とする電気化学素子に関する。

## 【0010】

前記イオン性液体は、非ハロゲン系イオン性液体であることが好ましい。

## 【0011】

また、前記イオン性液体には、前記導電性高分子のドーパントとなり得る溶質が溶解されてなることが好ましい。

## 【0012】

このような電気化学素子は、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応の繰り返しに関し、高い安定性を有する電気化学素子となる。

## 【0013】

本発明はまた、少なくともイオン性液体と導電性高分子とを含み、導電性高分子のドーピング、脱ドーピングを利用した電気化学素子に用いられる電解質と電極との複合体であって、前記イオン性液体のアニオン、及び前記導電性高分子のドーパントの少なくとも一部、が同一成分であることを特徴とする複合体に関する。

## 【0014】

前記同一成分としては、ハロゲン原子を含まない成分であること、スルホン酸アニオン ( $-SO_3^-$ ) を含む成分であること、または、カルボキシラト ( $-COO^-$ ) を含む成分であること、が好ましい。

## 【0015】

本発明に使用する導電性高分子としては、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアントラキノン、及びこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。

## 【0016】

また、本発明の電解質電極複合体としては、導電性高分子と、炭素材料とが、さらに複合化されてなることが好ましく、さらには、導電性高分子が、炭素材料の表面に担持されてなることが好ましい。

## 【0017】

このような本発明の電解質電極複合体は、導電性高分子のレドックス反応を利用した電気化学素子に好ましく使用できる。

## 【発明の効果】

## 【0018】

本発明によって、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性の改良された電解質と電極との複合体を実現できる。この様な導電性高分子複合体は擬似容量を用いた二重層キャパシタの電極材料として適用が可能であり、さらには導電性高分子のレドックス反応を利用した電気化学素子に広く適用できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

上記、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性向上の課題を解決するために、本発明者らは、種々の検討を行った。まず、電解液中で繰り返しドーピング、脱ドーピング反応を行っている間にしだいにドーピング反応が起きなくなる原因は、脱ドーピングされたドーパントが電解液中に拡散して、ドーピング時に導電性高分子の近傍に有効なドーパントが存在しなくなるためである。

## 【0020】

そこで我々は、導電性高分子とイオン性液体との組み合わせについて検討した。イオン性液体のアニオン成分として導電性高分子のドーパントともなり得る成分を選択すれば、ドーパント成分を常に導電性高分子の近傍に存在させる事ができる筈である。その様な考察から、我々は種々のイオン性液体を合成し、そのイオン性液体中で導電性高分子のドーピング、脱ドーピング実験を行った。その結果、イオン性液体中では通常の溶媒中に比べて導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応が著しく安定になる事を発見し、本発明を成すに至った。さらに、イオン性液体のアニオン成分をハロゲン原子を含まない非ハロゲン成分とすることにより効果はさらに著しくなる。この様なイオン性液体中ではドーピング、脱ドーピング反応を

繰り返している間にイオン性液体のアニオン成分が導電性高分子のドーパントとして取り込まれ、イオン性液体のアニオン成分と導電性高分子のドーパントの一部とが同一成分であるイオン性液体・導電性高分子複合体が形成されると考えられ、このイオン性液体・導電性高分子複合体は、優れたドーブ、脱ドーブ繰り返し安定性の発現に寄与するものと考えられる。

#### 【0021】

すなわち、本発明は、背景技術の項で述べたイオン性液体の電位窓の大きさを利用した電気二重層キャパシタの容量拡大の取り組みではなく、あくまで擬似容量を利用した電気二重層キャパシタの容量拡大及び擬似容量の繰り返し安定性の向上の取り組みである。

#### 【0022】

最初に本発明に好ましく用いられるイオン性液体について述べる。

#### 【0023】

イオン性液体はイオンのみから構成されているにもかかわらず常温で液体である物言い、イミダゾリウムなどのカチオンと適当なアニオンの組合せで構成される。本発明の目的に適当なイオン性液体のカチオンとしては、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、アンモニウムカチオン、トリアジン誘導体カチオン等を例示することができる。中でもイミダゾリウムカチオンは使い易さの観点から本目的のカチオンとして好ましく用いられる。

#### 【0024】

一方、イオン性液体のアニオンとしては、一般に、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 等のハロゲン原子を含むものが多いが、本発明の目的に適当なアニオンとしては、ハロゲンを含まないアニオンが好ましく用いられる。ハロゲンを含まないアニオンはそれ自体が導電性高分子にもなりうるからである。その例として、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{RCOO}^-$ 、 $\text{RSO}_3^-$ 、 $\text{NH}_2\text{CHRCOO}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ など（ここでRはアルキル基を示す）を例示する事ができる。中でも、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などのスルホン酸アニオン（ $-\text{SO}_3^-$ ）を用いると、低粘度のイオン性液体が得られ、本発明の目的に好ましく用いることができる。

#### 【0025】

さらに、カルボキシラト（ $-\text{COO}^-$ ）を含むアニオンである、 $\text{RCOO}^-$ 、 $-\text{OOCRCOOH}$ 、 $-\text{OOCRCOO}^-$ 、 $\text{NH}_2\text{CHRCOO}^-$ 、及びリン酸等をアニオンとするイオン性液体は本目的に好ましく用いられ、具体的にはギ酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、シュウ酸、アミノ酸等を用いてイオン性液体を合成する事が有効である。

#### 【0026】

本発明に好ましく用いられるイオン性液体は、公知の方法を用いて、上記のアニオンとカチオンを組み合わせることで合成することことができる。具体的には、アニオン交換法、酸エステル法、中和法であり、これらの合成法については非特許文献2に記載されている。

#### 【0027】

以上述べた本発明に適したイオン性液体には、さらに導電性高分子のドーパントとなり得るような溶質を添加することがより好ましい。この様な目的に適当な添加物（溶質）としては、例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、n-プロピルリン酸エステル、イソプロピルリン酸エステル、n-ブチルリン酸エステル、n-ヘキシルリン酸エステル、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルスルホン酸ナトリウム、過塩素酸テトラn-ブチルアンモニウム、4-フッ化ホウ素テトラn-ブチルアンモニウム、などを例示する事ができる。これらの添加物は、一部はイオン性液体のアニオン成分として、また一部は導電性高分子のドーパントとして取り込まれ、結果として前述したイオン性液体・導電性高分子複合体の形成に寄与することとなる。

#### 【0028】



以上述べた本発明に適したイオン性液体には、さらに溶液粘度の改善を目的として各種の溶媒を添加しても良い。この様な目的に使用できる溶媒として、水、メタノールなどのアルコール類、アセトニトリル、プロピレンカーボネート等の溶媒を例示することができる。

**【0029】**

次に本発明に好ましく用いられる導電性高分子について述べる。

**【0030】**

本発明に用いられる導電性高分子は特に限定されるものではないが、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリキノン、及びこれらの誘導体が好ましく用いられる。例えば該誘導体の代表的例として、1-4 ジオキシチオフェンモノマーや1, 5 ジアミノアントラキノンから得られる、ポリチオフェンやポリキノン等を挙げることができる。これらの導電性高分子の合成法としては、化学重合法、電解重合法が好ましく用いられる。

**【0031】**

本発明に好ましく用いられる導電性高分子のドーパントとしては、それが導電性高分子の伝導度や熱安定性に与える影響を考慮して選択される。本発明の導電性高分子に好ましく用いられるドーパントとしては、p-トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、アントラキノン-2-スルホン酸イオン、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸イオン、ポリビニルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、n-プロピルリン酸イオン、過塩素酸イオン、4-フッ化ホウ酸イオン、等を例示する事ができる。中でもイオン性液体のアニオンと導電性高分子のドーパントを同一成分とするためには、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸が最も好ましい。

**【0032】**

電解重合は、例えば、ピロールモノマーを支持電解質と共に溶媒に溶解し、陽極酸化する事により脱水素重合する方法で、陽極上に導電性高分子であるポリピロールを析出させることができる。一般的に、ポリマーの酸化還元電位はモノマーに比べて低いため、重合過程でさらにポリマー骨格の酸化が進み、それに伴って支持電解質である。アニオンがドーパントとしてポリマー中に取り込まれる。電解重合においては、こうしたメカニズムにより、後でドーパントを加えなくても、導電性を有するポリマーが得られると言う利点がある。

**【0033】**

支持電解質であるアニオンを、電解重合法でドーパントとして導電性高分子中に取り込むには、既に述べた様に、前述した各種アニオンのナトリウム塩、エステル、アンモニウム塩等の形で水などの溶媒に溶かし込み、この溶液中で電解重合すればよい。また、前記イオン性液体中に前記支持電解質を溶かし込み、その様な溶液中で電解重合を行う事は本発明の目的にとって有効な方法である。また後述するように、電解重合に炭素電極を用いその表面に導電性高分子を析出させることは、その様な電極をそのまま電気二重層キャパシタなどの分極電極として使用できるので好ましい。

**【0034】**

一方、化学重合は、適当な酸化剤の存在下で、例えばピロールなどの原料モノマーを酸化脱水することで重合し合成する方法である。酸化剤としては、過硫酸塩、過酸化水素、あるいは鉄、銅、マンガン等の遷移金属塩が使用できる。化学重合により合成された導電性高分子も、酸化剤のアニオンがドーパントとして重合過程でポリマー中に取り込まれるため、一段階の反応で導電性を有するポリマーを得る事ができる。また、前記イオン性液体中に前記支持電解質を溶かし込み、その溶液中で化学重合を行う事は本発明の目的にとって有効な方法である。

**【0035】**

次に、イオン性液体のアニオン、及び導電性高分子のドーパントの少なくとも一部、が同一成分であることを特徴とする複合体について説明する。

**【0036】**



本発明に好ましく用いられるイオン性液体のアニオンは導電性高分子のドーパントとも成り得る成分であり、この様なイオン性液体中で導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応を行なう事が本発明の要点である。こうすることで、導電性高分子の脱ドーピング反応が起きた場合でも、導電性高分子に対して有効にドーパントとなり得るアニオンが常に導電性高分子の近傍に存在する状態を実現することが可能となる。これに対して、通常の有機溶媒中での導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応では、脱ドーピングしたドーパントが、有機溶媒中に拡散し安定化してしまい、再ドーピングが困難となる。従って、イオン性液体中でドーピング、脱ドーピング反応を実施し、さらにその際、イオン性液体のアニオンを導電性高分子のドーパントになり得る成分としておくことは、ドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性の向上に著しい効果をもたらすものとなる。少なくとも本発明の系でドーピング、脱ドーピング反応を繰り返した後では、導電性高分子のドーパントとイオン性液体のアニオンの一部とが、共通成分であるイオン性液体・導電性高分子複合体が形成される。すなわち、ドーピング、脱ドーピング反応の開始時点では、導電性高分子のドーパントとイオン性液体のアニオンとが必ずしも同一である必要はないが、繰り返しドーピング、脱ドーピング反応が進行した後の時点では、少なくともイオン性液体のアニオンの一部が導電性高分子のドーパントとして取り込まれ、イオン性液体のアニオン、及び導電性高分子のドーパントの少なくとも一部が同一の成分を有する事になる。無論、例えばp-トルエンスルホン酸イオンなどを用いて最初からアニオンとドーパントを同一の成分とすることがより好ましい。

#### 【0037】

次に、本発明の電解質と電極との複合体や電気化学素子の一例として、電気二重層キャパシタの分極電極を作製する方法について述べる。

#### 【0038】

本発明における分極電極の基本的な構成は、炭素材料と導電性高分子との複合材料とからなるようにすることが好ましい。さらに前記炭素材料には、活性炭粉末、および／またはグラファイト粉末が含まれることが好ましい。活性炭粉末やグラファイト粉末を添加することにより、電極抵抗の低減と表面積の拡大とを図ることができる。従って、炭素材料として特に好ましいのは、表面積の大きなアセチレンブラックやファーネストブラック等のカーボンブラック、細孔径の比較的大きな活性炭粒子、粒径の比較的小さなカーボンファイバー、グラファイトファイバー、カーボンナノチューブ等である。更に詳しくは、比表面積の値が、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料が好ましい。

#### 【0039】

導電性高分子／炭素複合材料電極を作製する第一の方法は、エタノールやメタノール、メチルピロリドンなどの有機溶媒に、電極材料である導電性高分子と上記炭素材料と、さらに結着剤を加えて分散液とし、これを金属集電体の表面に塗布した後乾燥する方法である。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン等のフッ素樹脂が好ましく用いられる。結着剤の前記電極材料に対する使用量は5～20重量％程度である事が好ましい。前記集電体としては、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、チタン、タンタル等の金属が好ましく用いられ、これらの金属に金や白金メッキを施したもののでも良く、高分子フィルムに金属層を形成したもののでも良い。また、前記集電体は圧延箔、パンチング箔、エッチド箔、エキスパンドメタル箔等の形で用いられる事がより好ましい。分極電極を、集電体とせずシート状とする場合には、導電性高分子／炭素複合材料を上記結着剤と共に混合し、さらに潤滑剤を加えてペースト状としてから、押し出し成形して、これを圧延ロールで圧延して電極シートとすることができる。

#### 【0040】

導電性高分子／炭素複合材料電極を作製する第二の方法は、導電性高分子重合液に炭素材料を分散させておいて化学重合を行い、炭素材料の表面を導電性高分子によって被覆する方法である。この様にして作製した導電性高分子被覆炭素材料を用いて、第一の方法と同様に、分極電極を作製する。

#### 【0041】

導電性高分子／炭素複合材料電極を作製する第三の方法は、まずエタノールやメタノール

ル、メチルピロリドンなどの有機溶媒に炭素材料および結着剤を加えて分散液とし、これを金属集電体の表面に塗布後乾燥する事により炭素電極を作製する。次にこれを電極として用いて電解重合を行い炭素電極の表面に導電性高分子の薄膜を形成し、炭素材料の表面に導電性高分子が薄く被覆された構成とする事である。この方法で作製された分極電極は導電性高分子の層を極めて薄くできるのでインピーダンスの低減には有益な方法である。

#### 【0042】

次に一例として、このようにして作成された分極電極を用いた電気二重層キャパシタの構成についてのべる。

#### 【0043】

図1には電気二重層キャパシタの概念構成を示す。01、02はそれぞれ分極電極および電解液、03は多孔性のセパレータ、04、05は電極端子、06は電気絶縁性のガスケットである。はじめに、上記の方法に従って集電体付きの導電性高分子/炭素複合体電極（分極電極と言う）を作製し、次に電極/セパレータ/電極からなる3層構造の構造体を作製する。次にこれらを本発明のイオン性液体電解液と共に金属ケースに封入し、集電体を二重層キャパシタ電極端子に接合する。

#### 【実施例】

#### 【0044】

（イオン性液体の合成）

本発明のイオン性液体の合成例についてのべる。

(1) 1-エチル-3-エチルイミダゾリウム p-トルエン sulfonate (ILS-1 と略す)。

#### 【0045】

乾燥した丸底フラスコに 4.02 g (41.7 mmol) の N-エチルイミダゾールと 20 ml の DMF とを入れ攪拌した。8.35 g (41.7 mmol) のエチル p-トルエン sulfonate を、氷冷下、前記フラスコ中にすばやく加え、さらに 23 時間攪拌した。この反応液を氷冷した 200 ml のエーテル中に滴下した。エーテルをデカンテーションによって取り除き 8.1 g の黄色の液体を回収した。収率は 65.5% であった。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルより回収した液体の構造を同定した。得られたイミダゾリウム塩は、-59.5℃ のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有していた。

#### 【0046】

(スペクトルデータ) : 500 MHz, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  
σ = 1.35 (triplet, J = 5 Hz, 3H), 2.23 (singlet, 3H), 4.15 (quartet, J = 5 Hz, 2H), 7.06 (doublet, J = 5 Hz, 2H), 7.44 (doublet, J = 5 Hz, 2H), 7.74 (singlet, 2H), 9.04 (singlet, 3H)

(2) 1-メチル-3-エチルイミダゾリウム p-トルエン sulfonate (ILS-2 と略す)。

乾燥した丸底フラスコに 2.30 g (28.0 mmol) の N-メチルイミダゾールと 20 ml の DMF とを入れよく攪拌した。5.61 g (28.0 mmol) のエチル p-トルエン sulfonate を、氷冷下、前記フラスコ中にすばやく加え、さらに 23 時間攪拌した。この反応液を氷冷した 200 ml エーテル中に滴下した。エーテルをデカンテーションにより取り除き、5.90 g の黄色の液体を回収した。収率は 74.4% であった。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルより回収した液体の構造を同定した。得られたイミダゾリウム塩は、-85.7℃ のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有していた。

#### 【0047】

[スペクトルデータ] : 500 MHz, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  
σ = 1.33 (triplet, J = 5 Hz, 3H), 2.22 (singlet, 3H), 3.77 (singlet, 3H), 4.12 (quartet, J = 5 Hz, 2H), 7.06 (doublet, J = 5 Hz, 2H), 7.44 (doublet, J = 5 Hz, 2H), 7.65 (singlet, 2H), 7.72 (singlet, 2H)

)、9.08 (singlet、3H)

(3) 1-ブチル-3-エチルイミダゾリウム p-トルエンスルフォナート (ILS-3 と略す)。

【0048】

乾燥した丸底フラスコ中で0.60g (4.83mmol) のN-ブチルイミダゾールを20mlのDMFに溶解した。次いで、0.97g (4.83mmol) のエチル p-トルエンスルフォナートを氷冷下すばやく加え、添加終了後さらに23時間攪拌した。この反応液を氷冷した200mlエーテル中に滴下し、エーテルをデカンテーションで取り除く事により0.36gの黄色の液体を回収した。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルより回収した液体の構造を同定した。得られたイミダゾリウム塩は、-73.8℃のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有していた。

【0049】

(スペクトルデータ) : 500MHz、<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  
σ=0.84 (triplet、J=5Hz、3H)、1.16 (multiplet、2H)、1.33 (triplet、J=5Hz、3H)、2.22 (singlet、3H)、4.12 (quartet、J=5Hz、2H)、7.07 (doublet、J=5Hz、2H)、7.44 (doublet、J=5Hz、2H)、7.60 (singlet、1H)、7.71 (singlet、1H)、9.04 (singlet、1H)

(4) 3-エチルイミダゾリウムベンゼンスルフォナート (ILS-4と略す)

乾燥した丸底フラスコ中で3.12g (32.4mmol) のN-エチルイミダゾールを50mlのエタノールに溶解した。次いで5.72g (32.4mmol) のベンゼンスルホン酸・一水和物を、氷冷下にフラスコ中にすばやく加え、添加終了後23時間攪拌した。エタノールをエバポレーターで留去したのち、反応液を200mlのよく冷えたエーテルに滴下し8.10g (収率: 91.6%) の白色固体を回収した。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルより液体の構造を同定した。得られたイミダゾリウム塩は、4.3℃のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有していた。[スペクトルデータ]: 500MHz、<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)

σ=1.34 (triplet、J=5Hz、3H)、4.15 (quartet、J=5Hz、2H)、7.26 (multiplet、3H)、7.58 (multiplet、3H)、7.73 (singlet、1H)、9.04 (singlet、1H)

(5) N-エチルイミダゾリウム酢酸塩 (ILS-5と略す)。

【0050】

乾燥した丸底フラスコ中でN-エチルイミダゾール10gに99.7%酢酸6mlを加え、これを温度0℃に維持しながら12時間攪拌した。得た反応生成物を、1000mlのジエチルエーテル中に攪拌しながら滴下した。その後、ジエチルエーテルを室温で溜去し、さらに真空乾燥を行いN-エチルイミダゾリウム酢酸塩15.9gを得た。ガラス転移点は-51.7℃であった。

(6) 1-メチル、3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸 (ILS-6と略す)

乾燥したフラスコに10.2g (53.8mmol) イミダゾリウムブロマイドと100mlのアセトニトリルを入れよく攪拌した。9.04gの塩化フッ化ホウ酸ナトリウムをすばやく滴下し5日間攪拌した。白色残渣をろ過で取り除き、ついでエバポレーターでアセトニトリルを取り除いた。残りの液体に100mlの塩化メチレンを加えて析出した白色結晶を取り除き、さらにエバポレーターで塩化メチレンを取り除いた。90℃、真空中で乾燥し9.02gの液体を得た。<sup>1</sup>H-NMRによりその構造を確認した。

【0051】

(スペクトルデータ) : 500MHz <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)

σ=1.37 (triplet、J=5Hz、3H)、4.15 (quartet、J=5Hz、2H)、7.68 (doublet、1H)、7.73 (doublet、



3 J = 5 Hz, 1 H)、9.04 (singlet, 1 H)

(導電性高分子の合成)

本発明の導電性高分子、および導電性高分子/炭素複合材料の作成についてのべる。

(A) 化学重合によるポリピロールの合成

ピロール 0.75 mol/l 水溶液に、硫酸第二鉄 0.1 mol/l 水溶液を加え 10 分間攪拌する。さらに 50℃で 1 時間反応を進行させた。生成物を濾別し、脱イオン水による洗浄、乾燥をおこなった。

(B) 化学重合によるポリチオフェンの合成

1. 4 ジオキシチオフェン、0.3 mol/l 水溶液をベンゼンスルホン酸イオンを、アニオンとする遷移金属塩のベンゼンスルホン酸第二鉄とトリイソプロピルナフタレンスルホン酸イオンをアニオンとする遷移金属のトリイソプロピルナフタレンスルホン酸第二鉄のエタノール溶液に加え重合溶液を作製した。重合溶液を 105℃で 5 秒、さらに 70℃で 10 分間加熱し化学重合を進行させ生成物を濾別した。その後、生成物の脱イオン水による洗浄、乾燥をおこなった。

(C) 化学重合によるポリピロール/炭素複合体の作成

ピロール 0.75 mol/l 水溶液にアセチレンブラック 49.5 g (比表面積 40 m<sup>2</sup>/g) を加えよく分散させた。つづいてアセチレンブラックをろ紙に取り、すばやく硫酸第二鉄 0.1 mol/l 水溶液に 10 分間浸漬した。浸漬後ふたたびアセチレンブラックを濾紙に取り、前記ピロール水溶液に 2 分間浸漬した。この操作を約 5 回繰り返し、アセチレンブラック表面全体が化学酸化重合による導電性高分子ポリピロールで覆われる様にした。

(D) 化学重合によるポリチオフェン/炭素複合体の作成

1. 4 ジオキシチオフェン、0.3 mol/l 水溶液にアセチレンブラック 42.5 g (比表面積 40 m<sup>2</sup>/g) を加えよく分散させた。この溶液をベンゼンスルホン酸イオンをアニオンとする遷移金属塩のベンゼンスルホン酸第二鉄とトリイソプロピルナフタレンスルホン酸イオンをアニオンとする遷移金属のトリイソプロピルナフタレンスルホン酸第二鉄のエタノール溶液に加え重合溶液を作製した。重合溶液を 105℃で 5 秒、さらに 70℃で 10 分間加熱し化学重合を進行させた。アセチレンブラックを濾紙に取り脱イオン水による洗浄、乾燥をおこなった。この操作によってポリチオフェンで覆われたアセチレンブラックを得た。

(電極の作製)

本発明になる、ドーブ・脱ドーブ利用型電気二重層コンデンサ用電極の作製について述べる。

(V) 電解重合によるポリピロール/炭素複合電極の作製

アセチレンブラック (70 重量部)、ポリテトラフルオロエチレン (15 重量部)、グラファイト粉末 (15 重量部)、p-トルエンスルホン酸ナトリウム (50 重量部)、メタノール (150 重量部) からなる混合物を良く混練した。なお、用いたアセチレンブラックは比表面積 40 m<sup>2</sup>/g のもの、グラファイト粉末は平均粒径 4 μm、比表面積 20 m<sup>2</sup>/g のものである。この混練物を表面エッチングしたアルミニウム箔 (厚さ 20 μm) の集電体全体が覆われる様に厚さ 20 μm で塗布し、その後 150℃で加熱処理してメタノールを除き電極とした。次にこの様な電極をメトキシフェノール (0.15 M)、ピロール (0.5 M)、パラトルエンスルホン酸ナトリウムのアルコール溶液 (0.1 M) および水からなる電解重合液中に配置し、電極に 1.5 V の定電圧を 50 分間印加して電解重合反応をおこない、電解重合ポリピロール層を炭素電極上に形成した。

(W) 化学重合ポリピロールをもちいた電極の作製

(A) 法で合成したポリピロール粉末 (50 重量部)、アセチレンブラック (50 重量部)、ポリテトラフルオロエチレン (15 重量部)、グラファイト粉末 (15 重量部)、p-トルエンスルホン酸ナトリウム (50 重量部)、メタノール (150 重量部) からなる混合物を良く混練した。表面エッチングしたアルミニウム箔 (厚さ 20 μm) の集電体全体が覆われる様にこの混練物を厚さ 20 μm で塗布し、その後 150℃で加熱処理し



てメタノールを除き電極とした。

(X) 化学重合ポリチオフェンをもちいた電極の作製

(B) 法で合成したポリチオフェン粉末 (50 重量部) をもちいた以外は (W) と同じ方法で電極を作製した。

(Y) ポリピロール／炭素複合体を用いた電極の作製

(C) 法で作成した導電性高分子／炭素材料複合体（70重量部）、ポリテトラフルオロエチレン（15重量部）、グラファイト粉末（15重量部）、p-トルエンスルホン酸ナトリウム（50重量部）、メタノール（150重量部）からなる混合物を良く混練した。この混練物を表面エッチングしたアルミニウム箔（厚さ20 $\mu$ m）の集電体全体が覆われる様に厚さ20 $\mu$ mで塗布し、その後150℃で加熱処理してメタノールを除き電極とした。

(Z) ポリチオフェン／炭素複合体を用いた電極の作製

(Z) ポリチオフェン／炭素複合体を用いた電極の作製  
(D) 法で作成した導電性高分子／炭素材料複合体（70重量部）をもちいた以外は（W）と同じ方法で電極を作製した。

【 0 0 5 2 】

(特性の測定・評価)

(特性の測定・評価)  
上記、(V)、(W)、(X)、(Y)、(Z)の方法で作製した電極をもちいて、イオン性液体(1)～(6)中で導電性高分子コンデンサのドーピング、脱ドーピング反応を行い、その繰り返し安定性を測定した。まず、0～1.1 Vの範囲で充電させ、その放電曲線を集電積分することによってその電極の容量を求めた。得られた容量を規格化するために、集電体部分をのぞいた複合体電極の重量を測定し単位グラムあたりの容量を計算した。この様な充電放電の反応を繰り返し実施し、容量変化を測定する事により、その繰り返し安定性を評価した。なお、初期容量として容量が安定する5サイクル目の値を採用し、1000回繰り返し後の容量値との比較を行いドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性の評価とした。各実施例及び各比較例の特性評価結果を表1、表2及び表3に示す。

【0053】

(实施例 1 ~ 6)

(実施例 1 ~ 6)  
(V) の方法で作製した導電性高分子／炭素複合電極をもちいて、ILS-1 ~ ILS-6 のイオン性液体中で充電・放電反応を行なった。その結果を表 1 にしめす。イオン性液体中での充放電、つまりドーピング、脱ドーピング繰り返し安定性は非常にすぐれており、特に導電性高分子のドーパントとイオン性液体のアニオンが、いずれも p-トルエンスルホン酸である場合には顕著な安定性を示す事がわかった。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

	用いた溶媒	10 サイクル後の 容量密度 (F / g)	1000 サイクル後の 容量保持率
実施例 1	I L s - 1	4 6 0	9 3 %
実施例 2	I L s - 2	4 5 4	9 2 %
実施例 3	I L s - 3	4 7 0	9 4 %
実施例 4	I L s - 4	4 4 1	9 3 %
実施例 5	I L s - 5	4 2 0	8 9 %
実施例 6	I L s - 6	3 9 8	7 8 %
比較例 1	水	4 9 0	3 1 %

(比較例 1)

(比較例 1)  
比較実験としてイオン性液体の代わりに水を使用してその充放電の繰り返し安定性を検討した。実施例と比較して水を用いた場合の充放電の繰り返し安定性は悪く、イオン性液

体を用いる本発明の方法が優れている事がわかった。

【0055】

(実施例 7～10)

(W), (X), (Y), (Z) の方法で作製した導電性高分子／炭素複合電極をもちいて、ILS-1 のイオン性液体中で充電・放電反応を行なった。その結果を表 2 にしめす。イオン性液体中での充放電の繰り返し安定性は非常にすぐれており、特に導電性高分子のドーパントとイオン性液体のアニオンが、いずれも p-トルエンスルホン酸である場合には顕著な安定性を示す事がわかった。

【0056】

【表 2】

	用いた電極	用いた溶媒	10 サイクル後の 容量密度 (F/g)	1000 サイクル後 の容量保持率
実施例 7	W	ILS-1	280	87%
実施例 8	X	ILS-1	272	82%
実施例 9	Y	ILS-1	328	90%
実施例 10	Z	ILS-1	315	92%
比較例 2	W	水	332	13%
比較例 3	X	水	308	21%
比較例 4	Y	水	340	25%
比較例 5	Z	水	357	28%

(比較例 2～5)

(W), (X), (Y), (Z) 方法で作製した導電性高分子／炭素複合電極をもちいて、水中で充電・放電反応を行なった。その結果を表 2 にしめす。水を用いた場合の充放電の繰り返し安定性は悪く、イオン性液体を用いる本発明の方法が優れている事がわかった。

【0057】

(実施例 11～16)

(V) の方法で作製した導電性高分子／炭素複合電極をもちいて、ILS-1～ILS-6 のイオン性液体中に溶質としてトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム (TIPNS) を 0.15 mol/l 溶かして充電・放電反応を行なった。その結果を表 3 にしめす。この結果から、イオン性液体に適当な溶質を溶解させる事で充放電の繰り返し安定性をさらに向上させる事が出来る事が分かった。

【0058】

【表 3】

	用いた溶媒	添加溶質	10 サイクル後の 容量密度 (F/g)	1000 サイクル後の 容量保持率
実施例 1 1	I L S - 1	T I P N S	4 6 3	9 8 %
実施例 1 2	I L S - 2	T I P N S	4 5 0	9 6 %
実施例 1 3	I L S - 3	T I P N S	4 7 6	9 6 %
実施例 1 4	I L S - 4	T I P N S	4 4 0	9 7 %
実施例 1 5	I L S - 5	T I P N S	4 2 8	9 2 %
実施例 1 6	I L S - 6	T I P N S	3 9 5	8 7 %
比較例 6	水 / メタノール	T I P N S	4 9 0	5 5 %

(比較例 6)

(V) の方法で作製した導電性高分子 / 炭素複合電極をもちいて、水とメタノール混合溶媒中に溶質としてトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムを溶かして充電・放電反応を行なった。その結果を表 3 にしめす。水を用いた場合の充放電の繰り返し安定性は悪く、イオン性液体を用いる本発明の方法が優れている事がわかった。

【0059】

(実施例 1 7)

(V) の方法で作製した 2 枚の導電性高分子 / 炭素複合電極の間に厚み  $25 \mu\text{m}$  のポリテトラフルオロエチレン製多孔質フィルムセパレータを挟みこみ、図 1 に示した容器にセットし、上下電極と集電体電極を接合した。さらに実施例 1 1 でもちいた溶質を溶かしたイオン性液体を添加し、その後電気絶縁性のガスケットでシールして素子を作製した。この様な素子において、実施例と同様のドーブ、脱ドーブ反応を行なってその繰り返し反応を測定したが、1000 回繰り返し後の容量保持率は 92% であり、実施例 1 1 と同様な繰り返し安定性にすぐれた特性を確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0060】

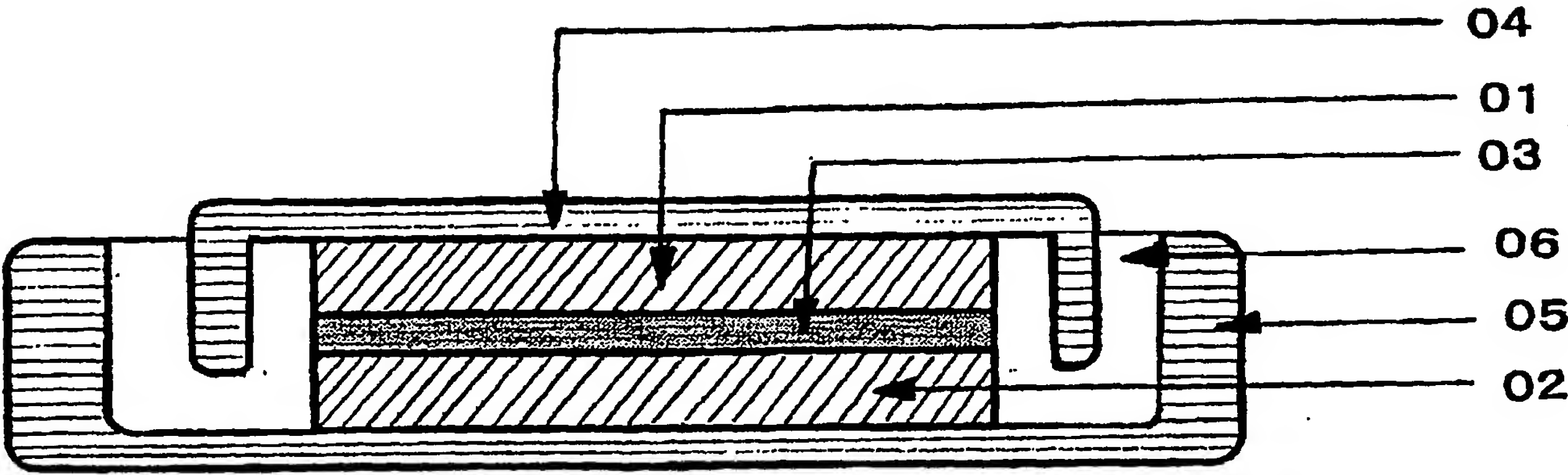
【図 1】電気二重層キャパシタの概念構成を示す図。

【符号の説明】

【0061】

- 01 分極電極および電解液
- 02 分極電極および電解液
- 03 多孔性セパレータ
- 04 電極端子
- 05 電極端子
- 06 電気絶縁性ガスケット

【書類名】 図面  
【図 1】





**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性が向上した電気化学素子、およびそれを実現する複合体を提供する

**【解決手段】** 上記課題を（１）イオン性液体中で導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応を行なわせる。（２）さらに、イオン性液体を非ハロゲン系イオン性液体とする、（３）さらに、少なくともイオン性液体と導電性高分子を必須成分として含み、イオン性液体のアニオンと導電性高分子のドーパントの少なくとも一部が同一成分である事の特徴とする複合体とする、（４）さらに、イオン性液体におけるアニオン、および導電性高分子のドーパントがハロゲンを含まない様にする、（５）さらに、アニオン成分がカルボキシレート（ $-\text{COO}^-$ ）、もしくはアニオン成分がスルホン酸アニオン（ $-\text{SO}_3^-$ ）を含むイオン性液体を用いる、事により解決する。

**【選択図】** なし

特願 2 0 0 3 - 3 5 1 2 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

- |          |                          |
|----------|--------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日      |
| [変更理由]   | 新規登録                     |
| 住 所      | 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 |
| 氏 名      | 鐘淵化学工業株式会社               |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 4 年 9 月 1 日        |
| [変更理由]   | 名称変更                     |
| 住 所      | 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 |
| 氏 名      | 株式会社カネカ                  |